Über Merkaptane der Anthrachinonreihe.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

LUDWIG SCHÄFER

AUS

MANNHEIM.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

FREIBURG i. Br.
Speyer & Kaerner, Universitäts-Buchhandlung
1910.

Prodekan:
Geh.-Rat Professor Dr. Lüroth.

Referent:
Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart

Meinem lieben Vater

und

dem Andenken meiner Mutter

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0153

Über Merkaptane der Anthrachinonreihe.

Wie Gattermann gefunden hat, lassen sich die bis vor kurzem noch unbekannten Merkaptane des Anthrachinons mit Leichtigkeit gewinnen, indem man die entsprechenden primären Amine in schwefelsaurer Lösung diazotiert, das Diazosulfat durch Rhodankalium in das Diazorhodanid verwandelt und letzteres schließlich erhitzt, wobei nach folgender Reaktion die Rhodangruppe in den Kern eintritt:

$$C_{14}H_7O_2 \cdot N_2 \cdot SCN = N_2 + C_{14}H_7O_2 \cdot SCN.$$

Erhitzt man die so gewonnenen Rhodanide mit alkoholischem Kali oder Natron, so findet meistens innerhalb weniger Minuten eine Aufspaltung nach folgender Gleichung statt:

$$C_{14}O_2H_7SCN + HOH = C_{14}O_2H_7SH + CNOH.$$

Man erhält hiebei zunächst die intensiv gefärbten Salze der Merkaptane, aus denen man dann durch Ansäuern die freien Merkaptane gewinnt. Was die Diazoreaktion anbelangt, so ist bemerkenswert, daß hier in der Anthrachinonreihe durch bloßes Verkochen der Diazorhodanide unter Abgabe von Stickstoff ein Kernrhodanid sich bildet, während in anderen Reihen zur Durchführung dieser Reaktion die Anwendung der Sandmeyerschen Reaktion, d. h. Anwesenheit von Kupferrhodanür erforderlich ist. Die Rhodangruppe verhält sich somit in der Reihe des Anthrachinons analog wie das Jod in den übrigen Reihen.

Bezüglich der Aufspaltung der Rhodanide ist zu bemerken, daß eine solche durch Einwirkung von Alkalien bislang noch nicht beobachtet worden war. Für diese waren bislang nur zwei Methoden bekannt, nämlich 1. Aufspaltung durch Salzsäure, 2. durch Alkalisulfide.

Die erste dieser Methoden erwies sich in der Anthrachinonreihe als unbrauchbar, indem selbst beim Erhitzen im Bombenrohr die erwünschte Reaktion nicht eintrat. Durch Schwefelalkalien wird auch in der Anthrachinonreihe die Rhodangruppe leicht gesprengt; allein es ist schwierig, aus dem Reaktionsprodukt reine Merkaptane oder reine Derivate von diesen zu gewinnen, da das Schwefelalkali gleichzeitig auf die Carbonylgruppen eine reduzierende Wirkung ausübt. Es war deshalb von Bedeutung, daß Gattermann die Spaltbarkeit der Rhodanide des Anthrachinons durch Alkalien auffand.

Neuerdings sind in den Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld noch zwei weitere Methoden zur Darstellung von Anthrachinonmerkaptanen aufgefunden worden. Die erste von diesen, welche in dem D. R. P. No. 206536 niedergelegt ist, besteht darin, daß man auf Halogenanthrachinone, z. B. α- oder β-Chloranthrachinon, die Sulfide oder Sulfhydrate der Alkalien einwirken läßt, z. B.:

$$C_{14}O_2H_7Cl + NaSNa = C_{14}O_2H_7 \cdot SNa + NaCl.$$

Diese Reaktion gelingt ebenfalls, wenn außer dem Halogenatom noch eine Amidogruppe, die auch substituiert sein kann, zugegen ist. — Die zweite Reaktion, welche durch das D. R. P. No. 212857 geschützt ist, beruht darauf, daß man die Alkalisalze der Anthrachinonsulfosäuren mit Alkalisulfiden erhitzt, wobei analog der Bildung von Phenolen aus

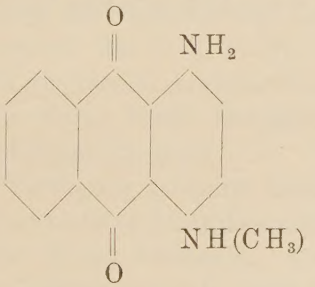
Sulfosäuren und Alkali Thiophenole gebildet werden:

$$C_{14}O_2H_7 \cdot SO_3Na + NaSNa = C_{14}O_2H_7 \cdot SNa + Na_2SO_3.$$

Nach dieser Reaktion lassen sich aus Disulfosäuren auch zweifache Merkaptane gewinnen.

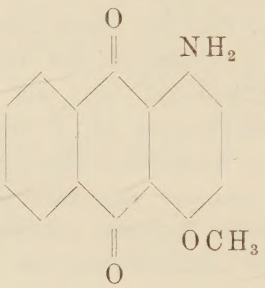
Mir wurde nun die Aufgabe gestellt, nach dem Gattermannschen Verfahren neue Merkaptane der Anthrachinonreihe darzustellen.

Der erste Teil der nachfolgenden Arbeit knüpft an Versuche an, welche Suchier im hiesigen Laboratorium durchgeführt hat. Als dieser auf 1-4-Diamidoanthrachinon salpetrige Säure einwirken ließ, ergab sich, daß selbst bei Anwendung von zwei Molekülen Nitrit im wesentlichen nur eine der beiden Amidogruppen diazotiert wird, und es gelang, aus der Halbdiazoverbindung das 1-4-Amidorhodanid und aus diesem weiterhin das 1-Amido-4-Merkaptan zu gewinnen. Wie unten noch des näheren ausgeführt wird, zeigen die Merkaptane des Anthrachinons interessante färbende Eigenschaften, und meine Aufgabe sollte es nun sein, festzustellen, welche Änderungen die Einführung einer Methylgruppe in das Suchiersche Amidomerkaptan hervorruft. Ich ging zu diesem Zwecke von dem 1-Amido-4-Methylamidoanthrachinon



aus, welches sich glatt diazotieren und dann in ein Kernrhodanid verwandeln ließ, aus dem dann weiterhin, wie oben beschrieben, das Methylamidomerkaptan,

sowie Derivate von diesem gewonnen werden konnten. Was nun die Merkaptane von Suchier und mir anlangt, so färbt ersteres Wolle blaustichig rot, während mein methyliertes Merkaptan violette, d. h. wesentlich blauere Töne erzeugt. Durch die Einführung einer Methylgruppe in die Amidogruppe ist also auch hier eine Verschiebung von rot nach blau hervorgerufen, wie sie auch in anderen Farbstoffklassen (Fuchsin methylviolett) beobachtet worden ist. Nachdem diese Versuchsreihe beendet war, wurde mir die weitere Aufgabe gestellt, das 1-Amido-4-Methoxyanthrachinon

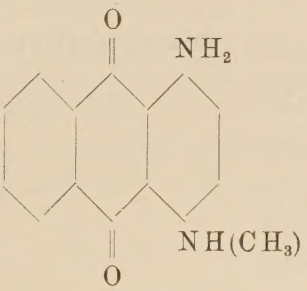


den gleichen Reaktionen zu unterwerfen. Es gelang mir ohne Schwierigkeit, das entsprechende Rhodanid, Merkaptan, sowie Derivate von letzterem zu gewinnen.

Spezieller Teil.

I.

1-Amino-4-Methyl-Amino-Anthrachinon



Das Ausgangsmaterial verdanke ich der Güte der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld. Die Gewinnung des Stoffes erfolgt in der Weise, daß nach den Angaben des D. R. P. No. 156759 zunächst 1-Nitro-4-Methylamido-Anthrachinon und aus diesem in üblicher Weise durch Reduktion das entsprechende Amin dargestellt wird.

Das mir zur Verfügung gestellte technische Produkt bildete tiefblau-violette Blättchen und wurde für präparative Zwecke direkt verwandt. Da es in der wissenschaftlichen Literatur noch nicht beschrieben ist, so wurde es aus Pyridin umkristallisiert und darauf der Analyse unterworfen. Der Schmelzpunkt des Stoffes liegt bei 195°.

C- und H-Bestimmung.

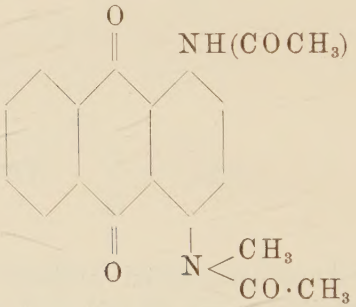
0,1202 g; 0,3142 g CO_2; 0,0509 g H_2O.

N-Bestimmung.

0,1594 g; 16,1 ccm N (26°; 751 mm)
für $C_{15}H_{12}N_2O_2$ (Mol.-Gew. 252,02).

Berechnet:	Gefunden:
C 71,43%	71,29%.
H 4,76%	4,73%.
N 11,12%	11,02%.

Diacetylderivat.



Zur näheren Charakterisierung des Ausgangsmaterials stellte ich dessen Acetylderivat dar, wobei sich ergab, daß beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zwei Acetylgruppen eingeführt wurden. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß diese sich auf die beiden Stickstoffatome verteilen.

1 g des Amins wird mit der zehnfachen Menge frisch destilliertem Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflußkühler zum gelinden Sieden über freier Flamme erhitzt, wobei allmählich ein Farbenumschlag von dunkelviolett zu dunkelrot eintritt. Die Lösung wird alsdann in 1 Liter Wasser gegossen, wobei,

nachdem das Anhydrid sich gelöst hat, das Acetylderivat kristallinisch ausfällt. Letzteres wird abfiltriert, mit Wasser, dann mit Soda und schließlich wieder mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute an Rohprodukt schwankt zwischen 65 %—90 % der Theorie. Zur Reinigung wird das Acetylderivat zweimal aus Eisessig umkristallisiert, aus dem es sich in Form brauner Nadeln vom Schmelzpunkt 278° abscheidet.

C- und H-Bestimmung.

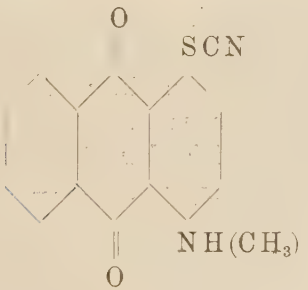
0,1002 g; 0,2490 g CO_2; 0,0413 g H_2O.

N-Bestimmung.

0,1009 g; 7,55 ccm N (23°; 748 mm)
für $C_{19}H_{16}N_2O_4$ (Mol.-Gew. 336,1).

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,83 %	67,77 %.
H = 4,76 %	4,61 %.
N = 8,33 %	8,25 %.

1-Rhodan-4-Methyl-Amino-Anthrachinon.



1 g 1-Amino-4-Methyl-Amino-Anthrachinon wird in möglichst wenig konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte aufgelöst. Alsdann gießt man die Lösung

langsam unter Umrühren mit einem Glasstabe auf Eis, wobei das Aminosulfat in sehr fein verteiltem Zustande ausfällt. Das schwefelsaure Salz wird nun in 200 ccm Wasser, das mit Schwefelsäure entsprechend angesäuert ist, suspendiert und unter dauerndem guten Umrühren mit der Turbine durch die theoretische Menge Natriumnitrit (0,29 g), das in wenig Wasser gelöst wird, diazotiert, wobei man von außen mit Eiswasser kühlt. Nachdem man das Nitrit im Laufe einer halben Stunde hat zufließen lassen, bedarf es noch eines weiteren Rührens von 4—4½ Stunden, um die Diazotierung zu beendigen. Die so erhaltene Diazolösung wird sodann von geringen Mengen undiazotierten Salzes abfiltriert und mit 5 ccm einer 20%igen Rhodankaliumlösung versetzt, wobei sich ein hellrotes kristallinisches Diazorhodanid abscheidet. Erhitzt man nun das Reaktionsgemisch allmählich bis schließlich zum gelinden Sieden, so entweicht Stickstoff, und das Rhodanid scheidet sich in Form eines dunkelvioletten kristallinischen Niederschlages ab. Es wird sodann abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 65—70% der Theorie.

In Eisessig löst es sich beim Erwärmen nicht leicht auf, kristallisiert aber trotzdem meistens beim Erkalten nicht wieder aus, so daß man behufs Gewinnung von Kristallen einen Teil des Lösungsmittels wieder wegdampfen muß. Bei geeigneter Konzentration scheidet sich der Stoff in dunkelvioletten Nadeln vom Schmelzpunkt 242°—243° aus.

C- und H-Bestimmung.

0,1302 g; 0,3132 g CO_2; 0,0320 g H_2O.

N-Bestimmung.

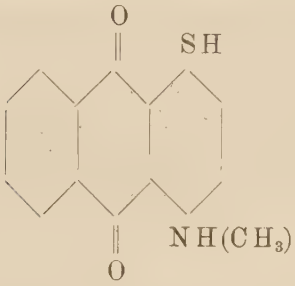
0,1000 g; 8,55 ccm N (25,5°; 748,5 mm).

S-Bestimmung.

0,0915 g; 0,0734 g $BaSO_4$
für $C_{16}H_{10}N_2O_2S$ (Mol.-Gew. 294,08).

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,30 %	65,61 %.
H = 2,94 %	2,75 %.
N = 9,52 %	9,34 %.
S = 10,90 %	11,01 %.

4-Methyl-Amino-1-Anthrachinon-Merkaptan.



Die Verseifung des Rhodanides erfolgte, wie bereits in der Einleitung erwähnt, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali. Zu diesem Zwecke wurde 1 g des fein pulverisierten Rhodanides mit 10 ccm Alkohol aufgeschlemmt und mit 10 ccm 10 %igem alkoholischem Kali einige Minuten zum Sieden erhitzt, wobei eine tiefblau-violette Lösung des Merkaptansalzes entsteht. Die Gewinnung des freien Merkaptans bot hier, wie überhaupt in den meisten untersuchten Fällen, große Schwierigkeiten. Säuert man die blaue alkalische Lösung an, so fällt das freie Merkaptan in Form rötlicher Flocken aus. Versucht man diese nach dem Abfiltrieren umzukristallisieren, so erhält man fast stets keine einheitliche Kristallisation, was darauf

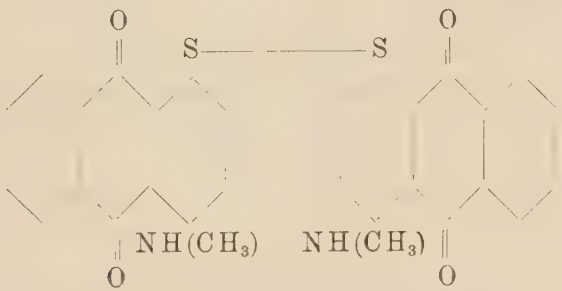
zurückzuführen ist, daß teils an der Luft, teils durch Erhitzung beim Auflösen sich Disulfid bildet. Selbst wiederholtes Umkristallisieren führt nicht zum Ziele, da jene Vorgänge immer von neuem sich wiederholen. Man erhält deshalb nie ein Merkaptan von scharfem Schmelzpunkt, während die Analysen sehr wohl stimmen können, indem ja der Unterschied in der prozentischen Zusammensetzung zwischen Merkaptan und dessen Disulfid infolge des hohen Molekulargewichtes analytisch nicht nachweisbar ist.

Wie alle übrigen Merkaptane der Anthrachinonreihe, so ist auch dieses ein Farbstoff, welcher auf Wolle, jedoch nicht auf Baumwolle direkt zieht. Er unterscheidet sich von dem entsprechenden OH-Derivat dadurch, daß er nicht wie letzterer auf metallische Beizen zieht, sondern die Wolle direkt färbt. Die Färbung wurde in der Weise ausgeführt, daß das Rhodanid, wie oben beschrieben, mit alkoholischem Kali verseift wurde, worauf nach dem Verdünnen mit Wasser die blaue alkalische Lösung filtriert und mit verdünnter Essigsäure schwach sauer gemacht wurde, wobei das freie Merkaptan ausfiel. Bringt man in diese Paste angenetzte Wolle hinein und erwärmt allmählich bis schließlich zum Sieden, so verschwindet das freie Merkaptan, indem es zunächst als solches mit dunklerer Farbe auf die Faser geht. Daß hier das freie Merkaptan wenigstens zum größten Teile sich auf der Faser befindet, geht daraus hervor, daß allgemein die bei niederen Temperaturen erzeugten Färbungen gegen Alkali und Seife empfindlich sind, d. h. beim Kochen mit diesen Agentien zum Teil von der Faser wieder abgezogen werden können. Kocht man jedoch beim Ausfärben bis schließlich zum lebhaften Sieden, so wird die Färbung wieder heller, und sie ist nun gegen Seife beständig. Die Färbungen zeigen dann die typischen Nüancen der Disulfide. Will

man richtige Ausfärbungen der Disulfide erhalten, so muß man nach beendigtem Färbeprozeß in üblicher Weise mit lauwarmer verdünnter Seifenlösung nachbehandeln, wodurch geringe Mengen von Merkaptan entfernt werden.

Es könnte scheinen, als ob die Oxydation des Merkaptans zum Disulfide auf der Faser durch den Sauerstoff der Luft herbeigeführt sein könnte. Diese Annahme ist jedoch unzutreffend, da auch beim Ausfärben in einer Kohlensäureatmosphäre die gleichen Erscheinungen sich zeigen. Ob in diesem Falle freier Wasserstoff entwickelt wird oder ob andere chemische Reaktionen eventuell unter Mitwirkung der Faser sich vollziehen, hat noch nicht entschieden werden können. Daß mit meinem Merkaptan eine blau-violette Färbung erhalten wird, ist bereits in der Einleitung erwähnt.

Disulfid des 4-Methyl-Amino-1-Anthrachinonmerkaptans.



Merkaptane werden bekanntlich durch Oxydation leicht in Disulfide übergeführt. In meinem Falle erwies es sich am zweckmäßigsten, die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft bei erhöhter Temperatur vorzunehmen.

1 g Rhodanid wird wie oben beschrieben mit 10 ccm Alkohol verrieben und durch Erhitzen mit

10 ccm alkoholischem Kali zum Merkaptan gespalten, worauf nach Zusatz von 100 ccm Wasser an der Saugpumpe abfiltriert wurde. In das Filtrat wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbad sodann 2 Stunden lang Luft eingeleitet, wobei ein Farbenumschlag von blau nach violett stattfand. Das ausgefallene Disulfid wurde nach dem Abfiltrieren und Waschen zweimal aus Xylol, dem bis zur Trübung Alkohol zugesetzt wurde, umkristallisiert, woraus es in dunkelvioletten Nadeln vom Schmelzpunkt 279°—280° ausfiel.

N-Bestimmung.

0,1040 g; 5,2 ccm (32°; 748 mm).

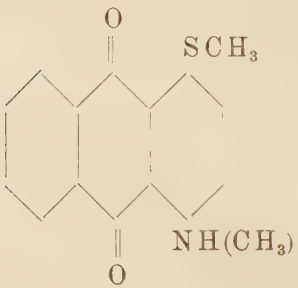
S-Bestimmung.

0,1023 g; 0,0877 g $BaSO_4$

für $C_{30}H_{20}N_2O_4S_2$ (Mol.-Gew. 536,14).

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,24 %	5,34 %.
S = 11,96 %	11,77 %.

Methyl-Äther des Merkaptans.



Es ist eine überraschende Reaktion, daß die Merkaptane der Anthrachinonreihe in alkalischer Lösung sich mit größter Leichtigkeit durch Halogenalkyle alkylieren lassen. Selbst verdünnte wässerige alkoholische

Lösungen reagieren vielfach schon bei gewöhnlicher Temperatur, zum mindesten aber bei ganz gelindem Erwärmen schon nach wenigen Augenblicken mit Halogenalkylen, am besten Jodiden, unter Abscheidung der Merkaptanäther, die sich vielfach direkt kristallisiert abscheiden.

Das Rhodanid wurde in einer Reibschale fein zerrieben und ganz wie oben mit Alkohol und alkoholischem Kali erhitzt; zu der mit Wasser versetzten und abfiltrierten Lösung wurde etwas mehr wie die theoretische Menge Jodmethyl zugegeben und einige Minuten über freier Flamme erhitzt, bis ein Farbenumschlag von blau nach violett eingetreten war, wobei sich der Methyläther kristallinisch abschied. Zur vollständigen Abscheidung wurde die violette Lösung mit Wasser versetzt und der Äther nach dem Filtrieren aus Alkohol umkristallisiert, wobei violette Nadeln vom Schmelzpunkte 209°—210° in einer Ausbeute von 60—70% der Theorie erhalten wurden. Da dieses Rhodanid im Gegensatz zu den meisten anderen nicht leicht spaltbar ist, so bleibt bei einmaliger Verseifung ein Teil desselben unverändert. Das auf dem Filter zurückgebliebene, mit etwas entstandenem Disulfid vermengte Rhodanid wurde noch zweimal mit Alkohol und alkoholischem Kali erhitzt, und der aus dem Filtrat dargestellte Äther in derselben Weise wie oben behandelt.

N-Bestimmung.

0,109 g; 5,05 ccm N (23°; 744 mm).

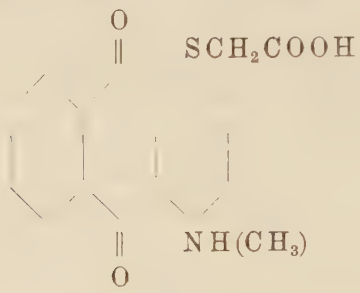
S-Bestimmung.

0,1201 g; 0,0998 g $BaSO_4$

für $C_{16}H_{13}NO_2S$ (Mol.-Gew. 283,07).

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,96%	5,08%.
S = 11,33%	11,41%.

4-Methyl-Amido-1-Anthrachinon-Thioglykolsäure.



Wie mit Halogenalkylen reagieren die Merkaptane der Anthrachinonreihe in alkalischer Lösung äußerst leicht mit Monochloressigsäure, wobei Derivate der Thioglykolsäure sich bilden.

Das Rhodanid wurde, wie bei dem Methyläther beschrieben, verseift. Die verseifte Lösung wurde abfiltriert und das Filtrat mit der theoretischen Menge Monochloressigsäure, gelöst in überschüssiger Natronlauge, versetzt und etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, bis ein Farbenumschlag von blau nach violett eingetreten war. Das Kaliumsalz der Thioglykolsäure scheidet sich beim Erkalten teilweise aus. Um die freie Thioglykolsäure zu erhalten, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und behufs vollständiger Ausfällung einige Zeit schwach erwärmt. Das Kochen war dabei zu vermeiden, da sonst Verharzung eintrat. Der entstandene Niederschlag wurde sodann filtriert und der auf dem Filter zurückgebliebene Teil in 10%iger Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung mit Wasser versetzt, wobei nach zweimaligem Wiederholen dieser Operation die Thioglykolsäure rein erhalten wurde.

Zur Analyse wurde die Thioglykolsäure mit Tierkohle und Eisessig zweimal erhitzt, woraus sie in

dunkelvioletten Blättchen vom Schmelzpunkt 232° ausfiel. Die Ausbeute schwankt zwischen 65—70%.

N-Bestimmung.

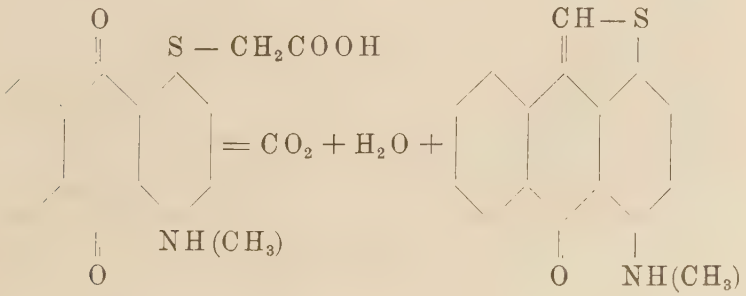
0,1515 g; 5,6 ccm N (22°; 746 mm)

S-Bestimmung.

0,1202 g; 0,0863 g $BaSO_4$
für $C_{17}H_{13}NO_4S$ (Mol.-Gew. 327,07).

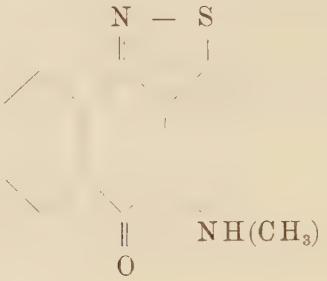
Berechnet:	Gefunden:
N = 4,28%	4,09%.
S = 9,80%	9,85%.

Bei einem Versuche, die Thioglykolsäure durch Sublimation zu reinigen, wurde in geringer Menge ein schön kristallisiertes Sublimat vom Schmelzpunkt 146° erhalten, welches nicht mehr in Alkali löslich war. Nach Analogie mit der nicht substituierten Anthrachinon-1-Thioglykolsäure dürfte Kohlensäure und Wasser abgespalten sein und ein Thiophenderivat vorliegen, welches nach folgender Gleichung entstanden ist.



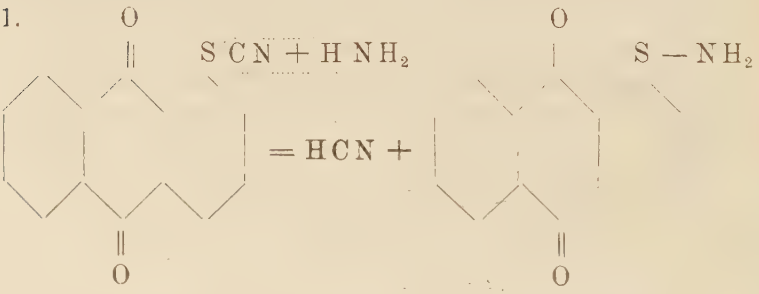
Die Ausbeute war jedoch zu gering, als daß ich eine Analyse hätte ausführen können.

1-Thiazol-4-Methyl-Amino-Anthrachinon.

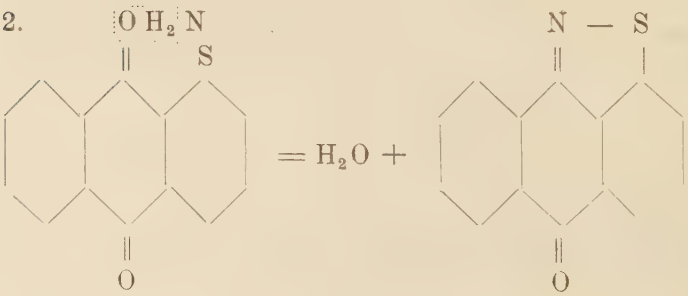


Wie zuerst beim α-Rhodanid des Anthrachinons gefunden wurde, reagiert dieses beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck derart, daß unter Abspaltung von Blausäure und Wasser ein Thiazolring in folgender Weise sich bildet:

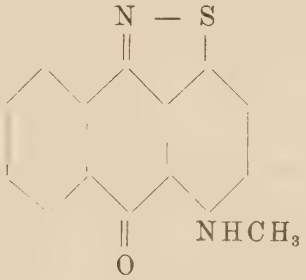
1.



2.



Auch bei meinem Rhodanide gelang die Reaktion, indem sich ein Methyl-Amidoderivat des einfachsten Anthrachinonthiazols bildete.



1 g des zweimal umkristallisierten Rhodanides wird im Druckrohr mit gesättigtem alkoholischen Ammoniak (20 ccm) 3 Stunden auf 160° im Bombenofen erhitzt. Das Thiazol, welches sich in fester Form im Druckrohr abgesetzt hat, wird filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Das alkoholische Filtrat kann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft werden, wobei noch eine geringe Kristallisation gewonnen wird. Das so erhaltene Thiazol ist noch nicht ganz rein, vielmehr haftet ihm noch eine leicht lösliche Verunreinigung an, welche sich in Alkohol mit intensiv grüner Fluorescenz löst und durch mehrfaches Auswaschen des fein zerriebenen Reaktionsproduktes mit 50%igem Alkohol entfernt wurde. Um das Thiazol analysenrein zu erhalten, wurde es zweimal aus Eisessig umkristallisiert, aus dem es sich in Form grün schillernder Blättchem Schmelzpunkt 219° abscheidet.

N-Bestimmung.

0,1325 g; 12,55 ccm N (20°; 740 mm).

S-Bestimmung.

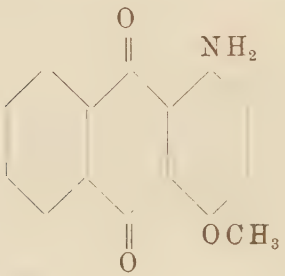
0,1157 g; 0,1000 g $BaSO_4$

für $C_{15}H_{10}N_2SO$ (Mol.-Gew. 266,07).

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,55 %	10,50 %.
S = 12,05 %	11,87 %.

II.

1-Amido-4-Methoxy-Anthrachinon.



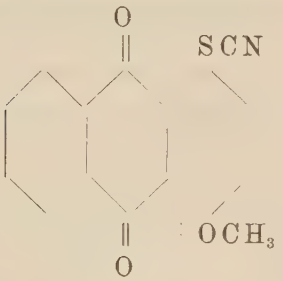
Auch dieses zweite Ausgangsmaterial verdanke ich der Güte der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld. Wie mir diese mitteilten, wird das Produkt durch direktes Nitrieren des 1-Methoxy-Anthrachinons und darauf folgende Reduktion hergestellt.

Analyse.

0,1275 g; 0,3320 g CO_2 und 0,0473 g H_2O
0,1521 g; 7,4 ccm N (20°; 742 mm).
für $C_{15}H_{11}O_3N$ (Mol.-Gew. 253,09).

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,13 %	71,02 %.
H = 4,37 %	4,15 %.
N = 5,54 %	5,47 %.

1-Rhodan-4-Methoxy-Anthrachinon.



1-Amino-4-Methoxy-Anthrachinon (5 g) wird in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung auf wenig Eis gegossen, wobei nach einigen Minuten beim Rühren mit einem Glasstabe das braune Sulfat des Amins ausfällt. Die zähflüssige Masse wird von der überschüssigen Schwefelsäure durch Absaugen befreit und das Sulfat in folgender Weise diazotiert. Man versetzt letzteres mit ca. 500 ccm Wasser, säuert die Lösung mit wenig verdünnter Schwefelsäure an und fügt sodann die theoretische Menge Natriumnitrit (1,25 g) innerhalb einer halben Stunde hinzu, indem man das Gefäß mit Wasser kühlt. Ist die Lösung klar geworden, so ist die Reaktion als beendet zu betrachten. Das gelöste Diazosalz wird von etwaigem nichtdiazotierten Amin abfiltriert. Das Filtrat wird mit 25 ccm 20%igem Kaliumrhodanid versetzt, wobei das Diazorhodanid kristallinisch mit dunkelroter Farbe ausfällt. Alsdann erhitzt man die Lösung zuerst auf dem Wasserbade, bis ein Farbenumschlag von rot nach gelb stattfindet, sodann noch ca. 10 Minuten über freier Flamme. Das entstandene Rhodanid wird nun abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert, wobei es in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 245° ausfällt. Die Ausbeute betrug 90—95% der Theorie.

C- und H-Bestimmung.

0,1649 g; 0,3939 g CO_2; 0,0430 g H_2O.

N-Bestimmung.

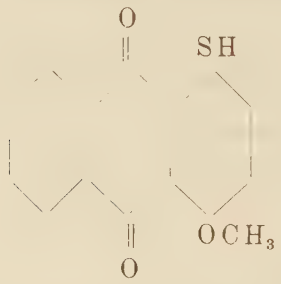
0,1003 g; 4,45 ccm N (29° C; 736,5 mm).

S-Bestimmung.

0,1500 g; 0,1200 g $BaSO_4$
für $C_{16}H_9NO_3S$ (Mol.-Gew. 295,08).

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,09 %	65,15 %.
H = 3,04 %	2,92 %.
N = 4,74 %	4,65 %.
S = 10,84 %	10,98 %.

4-Methoxy-1-Anthrachinon-Merkaptan.



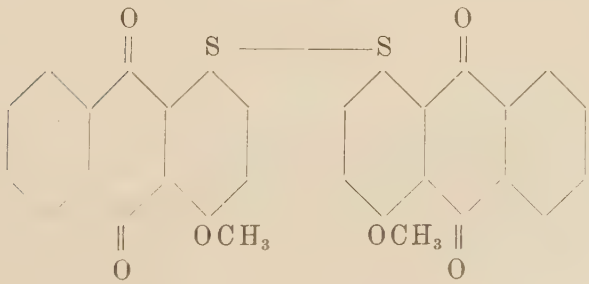
Wie bei dem 1-Amido-4-Methyl-Amido-Anthrachinon erwähnt, wird auch hier die Aufspaltung durch alkoholisches Kali bewirkt, welches stets in 10 %iger Lösung verwandt wurde. So wurden z. B. 2 g des Rhodanids mit wenig Alkohol zu einem Brei verrieben, darauf mit 10 %igem alkoholischen Kali versetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt, wobei eine tief-

blaue Lösung des Merkaptansalzes entsteht. Säuert man die alkalische Lösung an, so fällt das freie Merkaptan in Form rötlicher Flocken aus. Hier ist wie bei allen übrigen Merkaptanen der Anthrachinonreihe die Umkristallisation mit Schwierigkeiten verknüpft, da beim Erhitzen mit geeigneten Lösungsmitteln sich stets eine Oxydation vollzieht, so daß meistens Mischungen des Merkaptans mit dem Disulfide erhalten werden, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen.

Auch dieses Merkaptan ist ein Farbstoff, welcher auf Wolle direkt zieht. Die Färbungen wurden genau so ausgeführt, wie bei dem 4-Methyl-Amino-1-Anthrachinon-Merkaptan beschrieben wurde, wobei auch hier die Färbung die typische Nüance des Disulfides zeigte.

Zu bemerken ist noch, daß die OCH_3-Gruppe im Gegensatz zur $NHCH_3$-Gruppe ein rotstichiges Orange auf der Faser erzeugt. Der Farbstoff besitzt großes Egalisierungsvermögen.

Disulfid.



Das Rhodanid wird mit Alkohol und alkoholischem Kali zum Merkaptan gespalten, die tiefblaue Lösung von etwaigem unverseiften Rhodanid und Disulfid abfiltriert, worauf in das Filtrat unter Erwärmen zwei Stunden Luft eingeleitet wird, wobei sich das dunkel-

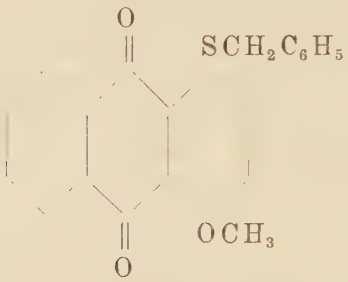
rote Disulfid ausscheidet. Letzteres wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und aus Xylol umkristallisiert. Es bildet feine rote Nadeln vom Schmelzpunkt 282° bis 283°. Die Ausbeute schwankt zwischen 75—80% der Theorie.

S-Bestimmung.

0,1148 g; 0,0988 g $BaSO_4$
für $C_{30}H_{18}O_6S_2$ (Mol.-Gew. 538,14).

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,91%	11,82%.

Benzyläther.



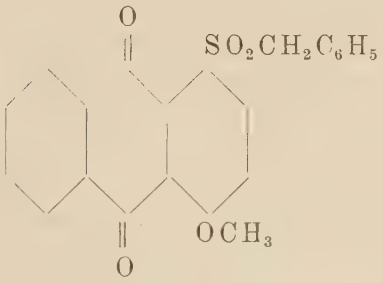
1 g kristallisiertes Rhodanid wird wie oben zum Merkaptan gespalten, die tiefblaue Lösung filtriert und das Filtrat mit der thoretischen Menge Benzylchlorid versetzt, wobei ein Farbenumschlag von tiefblau nach tiefrot stattfindet und der Benzyläther kristallinisch ausfällt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Lösung noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt. Der Benzyläther wird abfiltriert, sodann mit Äther ausgewaschen, um die letzten Spuren des Benzylchlorids zu entfernen, und aus Alkohol umkristallisiert, woraus er sich in dunkelroten Blättchen vom F. P. 200°—200,5° abscheidet.

S-Bestimmung.

0,1071 g; 0,0678 g $BaSO_4$
für $C_{22}H_{16}O_3S$ (Mol.-Gew. 360,07).

Berechnet:	Gefunden:
S = 8,91 %	8,69 %.

Sulfon.



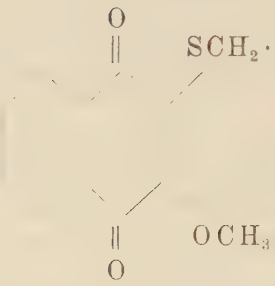
1 g des Benzyläthers wird, in 20 ccm Eisessig gelöst, mit etwas mehr wie der theoretischen Menge Chromsäureanhydrid (in etwas Wasser und Eisessig aufgelöst) versetzt und 15 Minuten über freier Flamme gekocht, bis die Lösung eine grüne Farbe angenommen hat. Das Sulfon wird dann durch etwa 1 Liter Wasser ausgefällt, abfiltriert und gewaschen. Es kristallisiert aus Eisessig in roten Kristallblättchen vom Schmelzpunkt 196°—197°. Die Ausbeute entspricht 70 % der Theorie.

S-Bestimmung.

0,1630 g; 0,0955 g $BaSO_4$
für $C_{22}H_{16}O_5S$ (Mol.-Gew. 392).

Berechnet:	Gefunden:
S = 8,18 %	8,04 %.

Allyläther.



1 g Rhodanid wird in der üblichen Weise verseift und abfiltriert. Zu der Lösung fügt man Allylchlorid (0,3 g) und erhitzt unter Anwendung eines Bunsenschen Ventils etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, wobei ein Farbenumschlag von violett zu rot eintritt. Der Allyläther fällt hiebei kristallinisch aus; er wird abfiltriert und getrocknet. Er kristallisiert aus Alkohol in roten Blättchen vom Schmelzpunkt 148°. Die Ausbeute beträgt 70 % der Theorie.

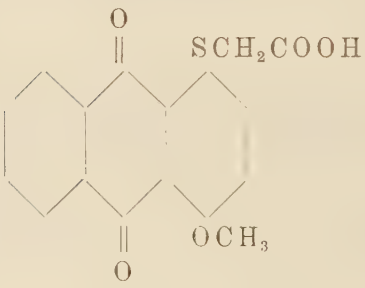
S-Bestimmung.

0,1230 g; 0,0895 g $BaSO_4$

für $C_{18}H_{14}O_3S$ (Mol.-Gew. 310,08).

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,33 %	10,00 %.

Thioglykolsäure.



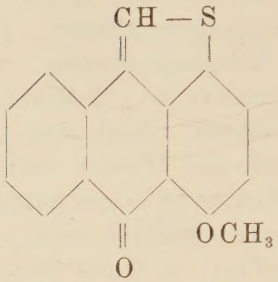
2 g Rhodanid werden, wie angegeben, verseift, mit heißem Wasser versetzt und in eine alkalische Lösung von Monochloressigsäure filtriert. Das Gemisch wird dann in einem Erlenmeyerkolben, welcher mit einem Bunsenventil versehen ist, 15 Minuten lang auf einem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abfiltrieren wird die Lösung stark mit Wasser verdünnt und tropfenweise mit verdünnter 10%iger Salzsäure versetzt, bis sie deutlich saure Reaktion zeigt. Wird die Säure auf einmal zugefügt, so findet eine vollständige Verharzung des Thioglykolsäurederivats statt. Trotz der angegebenen Vorsichtsmaßregeln verharzt ein kleiner Teil der Thioglykolsäure fast immer. Das Harz ist in Alkali zum größten Teil löslich, und es kann aus der filtrierten Lösung durch Ausfällen mit Salzsäure die Thioglykolsäure regeneriert werden. Nach dem Abfiltrieren wird die Säure noch zweimal in Natronlauge gelöst und unter denselben Vorsichtsmaßregeln mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die Säure kristallisiert aus Eisessig in feinen hellroten Nadeln vom Schmelzpunkt 219° — 220°. Die Ausbeute beträgt 80% der Theorie.

S-Bestimmung.

0,1383 g; 0,0970 g $BaSO_4$
für $C_{17}H_{12}O_5S$ (Mol.-Gew. 328,07).

Berechnet:	Gefunden:
S = 9,95%	9,63%.

Thiophen.



5 g Thioglykolsäurederivat werden mit 3,5 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler zwei Stunden über freier Flamme erhitzt; die Farbe der Lösung ist zuerst dunkelrot und geht schließlich in dunkelbraun über. Ein Teil des Thiophens scheidet sich beim Abkühlen der Lösung kristallinisch aus. Das Essigsäureanhydrid wird sodann abfiltriert und dann das darin gelöste Thiophen (ca. 20%) durch Ausfällen mit Wasser gewonnen.

Beim Behandeln des Thiophens mit Alkohol erscheint es, als ob man zwei Stoffe erhalten hätte, von denen der eine leichter, der andere schwerer in Alkohol löslich ist. Es stellte sich jedoch durch Mischschmelzpunktbestimmungen als auch durch Analyse heraus, daß beide Stoffe identisch sind. Zur Analyse wird der Stoff zweimal aus Alkohol umkristallisiert, aus welchem Lösungsmittel er in blaßroten Blättchen vom Schmelzpunt 202°—203° gewonnen wird. Ausbeute 72% der Theorie.

C- und H-Bestimmung.

0,1240 g; 0,3276 g CO_2; 0,0399 g H_2O.

S-Bestimmung.

0,1018 g; 0,0884 g $BaSO_4$

für $C_{16}H_{10}O_2S$ (Mol.-Gew. 266,17).

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,18 %	72,05 %.
H = 3,78 %	3,69 %.
S = 12,05 %	11,92 %.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1908 im chemischen Universitätslaboratorium (philosophische Abteilung) zu Freiburg i. Br. begonnen und im Sommersemester 1909 vollendet.

Herrn Prof. Dr. L. Gattermann, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, spreche ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus für die mir jederzeit gern gewährte liebenswürdige Unterstützung.

Freiburg i. Br., im Dezember 1909.